

MOLDED BODY HAVING TRANSPARENT COATING LAYER

Publication number: JP2022340

Publication date: 1990-01-25

Inventor: TANIGUCHI TAKASHI; MIO JIRO

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- International: **G02B1/10; B29D11/00; B32B7/02; C08J7/04; G02B1/10; B29D11/00; B32B7/02; C08J7/00;** (IPC1-7): B29D11/00; C08J7/04; G02B1/10

- European:

Application number: JP19890136544 19890529

Priority number(s): JP19890136544 19890529

Report a data error here

Abstract of JP2022340

PURPOSE: To obtain the subject molded body, having a transparent coating layer containing a fine particulate inorganic substance consisting of an Sn oxide with a specific average particle diameter and having a high refractive, surface hardness and electric conductivity without interference fringes of the coating layer. **CONSTITUTION:** A molded body, obtained by dispersing (A) 5-80wt.%, preferably 10-70wt.% fine particulate inorganic substance consisting of an Sn oxide (which may be used together with other metal oxides) having 1-300μm, preferably 5-200μm average particle diameter in (B) a transparent material (preferably containing an organosilicon polymer and/or organic high polymer compound having a crosslinked structure) and coating the surface of a molded body (preferably transparent glass or plastic) with the resultant coating agent and having a transparent coating layer with transparency thereof expressed in terms of $\leq 80\%$ haze value determined by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 特許公報(B2)

平3-51733

⑪ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成3年(1991)8月7日
 C 08 J 7/04 M 7258-4F
 // B 32 B 7/02 1 0 3 6804-4F
 G 02 B 1/10 Z 8106-2H

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 透明被覆層を有する成形体

⑯ 特 願 平1-136544

⑰ 公 開 平2-22340

⑱ 出 願 昭54(1979)11月14日

⑲ 平2(1990)1月25日

⑳ 特 願 昭60-9247の分割

㉑ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 場内

㉒ 発 明 者 実 生 治 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
 場内

㉓ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

審 査 官 田 中 久 直

㉔ 参考文献 特開 昭51-126222 (JP, A) 米国特許3751326 (US, A)
 Physics of Thin Films, 第120頁, TABLE II A (ACADEMIC PRESS社, 1969年発
 行)

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 透明被覆層を有する成形体において、透明な層は平均粒子径が1~300 μ mのSnの酸化物からなる微粒子状無機物を5~80重量%、および、一般式



(ここでR¹、R²はC₁~C₁₀のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基でSi-C結合によりケイ素と結合されているものであり、R³はC₁~C₆のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、aおよびbは0、1、または2であり、a+bが1または2である。)

で示される化合物およびその加水分解物からなる群から選ばれた化合物からなるケイ素系高分子化合物を主成分として含むことを特徴とする透明被覆層を有する成形体。

2 成形体の基材が、透明ガラスまたは透明プラスチックであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明被覆層を有する成形体。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高い屈折率を有する透明被覆層を有する成形体に関する。

5 さらに、低い光線反射率と高い光線透過率、かつ導電性を有する、表面硬度の高い成形体の製造に適した透明被覆層を有する成形体に関する。

〔従来の技術〕

各種透明材料の光線反射率の低下ひいては光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射像による映像の不鮮明化の解消など、きわめて重要な問題であり、これまで多くの方法が提案されている。

その要旨は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的薄層を基材の表面に形成することにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を実現しようとするものであり、この際効果を大にするために異なる屈折率の薄い層の多層コートを行なったり、それぞれ薄層の厚みを、相当する光線の波長レベルに合せてコントロールしたり、連続的に屈折率の異なるいわゆる不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらのうちで基材表面に単層の反射防止薄膜

3

を形成する場合を例にとると、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対象となる光線の波長の1/4に調整することが望ましいとい

われている。
このような光学的薄膜は、その形成プロセスによつて適用する基材については制限をうける。

これまで反射防止薄膜生成が最も広く適用されたのは透明材料のうちでも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄膜コーティング技術は、他の技術に適用するには極めて制限が多い。

上記技術に就いて例示すると真空蒸着法、さらには付着性を向上するためのスパッタリング法、イオンビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術では近年透明材料のうちでもとくに眼鏡レンズ分野で伸長してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐すり傷性を改良するために高硬度被覆材料を有するプラスチック材料に適用するにあつては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず、場合によってはプラスチック材料（基材）が分解、熔融、熱的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料（基材）とその表面にコーティングされる無機質との膨張係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料（基材）の耐衝撃性および可撓性の著しい低下である。これは主として表層の無機物のクラック発生によるノッチ効果に起因すると考えられる。

すなわちこのことは、ガラス材料に対するプラスチック材料の優位性が損われることを示すものであり、重要な問題である。

また、従来、高屈折率を有する矯正レンズ等において、干渉縞による外観不良を有するといった問題点があつた。

4

特開昭54-87735号公報、特開昭54-87736号公報、特開昭53-130732号公報では、シリカコロイドからなる被覆層を形成する技術が開示されているが、屈折率に関しては、記載されていなかった。さらに、米国特許第2601123号明細書においても、無機粒子のみを被覆する技術が記載されているが、屈折率についての記載はないといった状態であつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らはこれらの問題点を解決して、高い屈折率と高い表面硬度、および導電性を有する透明被覆層を有する成形体を開発すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、干渉縞による外観不良を有するといった問題点のない、高い屈折率を有する、導電性透明被覆層を有する成形体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は次の構成からなる。

「透明被覆層を有する成形体において、透明な層は平均粒子径が1～300mμのSn酸化物からなる微粒子状無機物を5～80重量%、および、一般式



（ここでR¹、R²はC₁～C₁₀のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、（メタ）アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基でSi-C結合によりケイ素と結合されているものであり、R³はC₁～C₆のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、aおよびbは0、1、または2であり、a+bが1または2である。）で示される化合物およびその加水分解物からなる群から選ばれた化合物からなるケイ素系高分子化合物を主成分として含むことを特徴とする透明被覆層を有する成形体。」

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が1～300mμ、好ましくは約5～200mμのものである。

粒子径のあまり小さいものは作成が困難であり、コストが高くて実用的でなく、またあまり大きなものは一般に透明感が低下するので上記範囲内のものが主として用いられる。

5

これらの微粒子状無機物として、本発明においては、酸化スズの微粒子状物が用いられる。透明性、導電性および表面硬度に優れ、さらに高い屈折率を与えるという点で特に好ましい。すなわち屈折率が高いと、高い屈折率を有する矯正レンズ等においてはコーティング被覆層に干渉縞による外観不良を発生させないからである。

また、これらの微粒子状無機物は単独のみならず、他の金属酸化物との併用も可能である。さらにはケイ素、アンチモン、インジウムなどを含む混合酸化物であつてもよい。

微粒子状無機物は透明基材の少なくともその表層部に含有せしめられていることが必要である。基材の表層に硬度を与えて、耐摩耗性、耐すり傷性を向上することが前提となるからである。

表層部に無機物を含有せしめる手段としては、基材となる透明材料中にその成型工程で無機物を均一に分散させたり、表層部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被覆材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

- (a) 微粒子状無機物と他の基材（透明材料）とを加熱または室温下での溶剤その他の成分の存在あるいは非存在下で混ねりする方法。
- (b) 揮発性分散媒中で分散体（微粒子状無機物）と基質になる物質（以下ビヒクル成分という）とを混合した後、前記揮発性分散媒を蒸発させる方法。
- (c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後重合する方法などが用いられる。

上記のうちで被覆材料に関して本発明を適用する場合、(b)項の方法が好ましい。この場合揮発性分散媒の蒸発によつて生成する塗膜が硬化することもある。

揮発性分散媒として用いられるものは、例えば水、炭化水素、塩素化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸類などを挙げることができる。

またこれらは単独のみならず 2 種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、少なくとも、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の表層

6

部分に、5～80重量%、好ましくは10～70重量%である。5重量%未満では添加の効果が小さく、また80重量%を越える量ではクラックの発生、透明性の低下などの欠陥を生ずる。

- 5 無機物を透明材料中に分散させる方法として、上述のように直接基材（透明材料）中に分散させる方法、または被覆材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法（以下コーティング法という）のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

- 10 すなわち該基材に該当する微粒子状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることがない。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されているものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分には可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませることがで

きる。

また本発明の透明被覆層を有する成形体は、無色のものでも染料等で着色されたものであつてもよい。

本発明のケイ素系高分子化合物は、下記の一般式を有する化合物群および／またはこれらの加水分解物からなる群から選ばれた化合物を硬化させて得られる。

すなわち、一般式



- 35 からなる化合物であつて、ここで R^1 、 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で Si - C 結合によりケイ素と結合されているものであり、 R^3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、 a および b は 0、1、または 2 であり、 $a + b$ が 1 または 2 である。
- 40

これらの化合物の例としては、メチルトリメ
キシシラン、メチルエトキシシラン、メチルトリ
メトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシ
シラン、メチルトリプロボキシシラン、メチルト
リプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、
エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシ
シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ
アセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシ
シラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニル
トリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシ
10 ラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、
 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロ
ロプロピルトリプロボキシシラン、3, 3, 3
-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -
(β -グリシドキシエトキシ) プロピルトリメ
トキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキ
シル) エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4
-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシ
20 シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメ
トキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシ
シラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、
 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -
メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-
(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメ
トキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシ
シランなどトリアルコキシまたはトリアシルオキシ
シラン類およびジメチルジメトキシシラン、フェ
ニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキ
シシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシ
シシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエ
トキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニル
ジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフ
エニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメ
チルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチ
ルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラ
ン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメ
トキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチ
ルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメ
チルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピル
メチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメ

チルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチ
ルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシ
ラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアル
コキシシランまたはジアシルオキシシラン類がそ
5 の例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以
上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化
合物と併用できるものとして各種のテトラアルコ
キシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチル
シリケート、エチルシリケート、n-プロピルシ
リケート、イソプロピルシリケート、n-ブチル
シリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-
15 ブチルシリケートなどがある。

またこれらの有機ケイ素化合物は触媒が存在し
なくても硬化が可能であるが、さらに硬化を促進
するために各種の硬化触媒を用いることが可能で
ある。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種
酸もしくは塩基、たとえば有機カルボン酸、クロ
ム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン
酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜
硝酸、アルミン酸、炭酸の金属塩とくにアルカリ
金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウ
25 ム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドま
たはこれらの錯化合物などが使用できる。当然の
ことながらこれらと他の有機物質との併用が可能
であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル
系共重合体とくに水酸基を有するもの、例えば、
ポリビニルアルコールなどが有用である。

さらにコーティング材として用いる場合にはコー
ティング作業を容易にするためのまたは保存安定
性を良好に保つための溶剤類および各種添加剤
の使用が可能である。

35 基材としては何でも良いのであるが、透明性の
観点からは、ガラス、透明プラスチック材料がと
くに有効な結果を与える。上記のプラスチック材
料としては、ポリメチルメタクリレートおよびそ
の共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリ
コールビスアリルカーボネートポリマ (CR-
39)、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタ
レート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹
脂、ポリエーテルスルホンなどが好ましい。塗布
方法、乾燥および/または硬化方法は通常コーテ

イング分野で行なわれているものを適宜選択して行なう。

本発明においては、上記のようにして得られた微粒子状無機物を含有する透明被覆層の表面を、前述したように更に活性化ガスによつて処理し、反射防止薄層を設けてもよい。さらには微粒子状無機物を含有する透明被覆層の上に無機物からなる単層または多層の反射防止膜を真空蒸着やスパッタリング方法で設けてもよい。

〔実施例〕

実施例 1

(1) シラン加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 23.6 g を 10℃ に冷却し、攪拌しながら 0.01 規定塩酸水溶液 5.4 g を徐々に滴下し、滴下終了後、室温にてさらに 1 時間攪拌をつづけてシラン加水分解物を得た。

(2) コーティング剤の調製

前記シラン加水分解物に、エチルアルコール 18.7 g、フェネチルアルコール 100.3 g、シリコン系界面活性剤 0.08 g を添加混合し、アルミニウムアセチルアセトネート 0.5 g を添加し、充分に攪拌した後、さらに金属酸化物微粒子として平均粒子径が 100nm の酸化インジウム／酸化スズ系混合無機酸化物を 39.5 g を添加し、ベイントコンディショナーで充分に分散させた。該組成物中にさらに平均粒子径が 55nm のコロイド状五酸化アンチモンの 50 重量%水分散液 33.4 をさらに添加し、再度ベイントコンディショナーで分散混合して、コーティング剤とした。

(3) コーティング剤の塗布、キュア

前項のコーティング剤を厚み 3.0mm の平板状

無機ガラス基板に #16 のバーコーターを使用して塗布した。塗布後、5 分間室内にてセッティングを行い、その後、80℃、12 分間、さらに 130℃ で 2 時間、加熱キュアさせた。

5 (4) 評価方法

(イ) 塗膜厚み

JIS B0651 に従つて行つた。

(ロ) 比抵抗値

4 探針法による表面抵抗値（シート抵抗値）を求め、塗膜厚みを乗ずることによつて比抵抗値とした。

10 (イ) ヘイズ

直読ヘイズコンピューター（スガ試験機製）を使用して測定した。

15 (ニ) 表面硬度

JIS K5400 にて鉛筆硬度を測定して表面硬度とした。

(5) 評価結果

塗膜厚みは 6.5μm、比抵抗値が 228Ω/□、ヘイズは、5.3% をそれぞれ示した。また、鉛筆硬度は 9H であり、表面硬度に優れるものであった。

〔発明の効果〕

本発明の透明被覆層を有する成形体は硬度が高く透明性が良好なうえ、コーティング層の干渉縞の欠点がなく、極めて高品位な成形物とすることができる。そして反射防止効果の付与特性に優れ、レンズ等に適用すると、目の疲れがなく、着用感に優れたものとすることができる。さらには、導電性を有するため、帯電防止性に優れ、ほこりやゴミが付着しないなどといった特徴をも有するものである。